

51

Int. Cl.:

G 03 g, 9/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 57 e, 9/00

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2136 996

Aktenzeichen: P 21 36 996.0

Anmeldetag: 23. Juli 1971

Offenlegungstag: 27. Januar 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 24. Juli 1970

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 58190

54

Bezeichnung: Pigment für die Verwendung in elektrophotographischen Entwicklern

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Wolff, W., Dr.-Ing.; Bartels, H.; Brandes, J., Dipl.-Chem. Dr.;  
Held, M., Dr.-Ing.; Patentanwälte, 7000 Stuttgart und 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Chechak, Jonas John, Brockport, N. Y. (V. St. A.)

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2136996

2136996

P A T E N T A N W Ä L T E  
DR.-ING. WOLFF, H. BARTELS,  
DR. BRANDES, DR.-ING. HELD

11/01

8 MÜNCHEN 22 17. Juni 1971  
THIERSCHSTRASSE 8  
TELEFON: (0811) 29 32 97

Reg. Nr. 123 007

Kodak Company, 343 State Street, Rochester,  
Staat New York, Vereinigte Staaten von Amerika

Reinigt für die Verwendung in elektrophotographischen Ent-  
wicklern

109885/1746

BAD ORIGINAL

Die Erfindung betrifft ein Pigment für die Verwendung in elektrophotographischen Entwicklern, das durch Umsetzung eines sauren Farbstoffs mit einem basischen Farbstoff hergestellt worden ist.

Elektrophotographische Abbildungsverfahren basieren auf der Erkenntnis, daß bestimmte Stoffe, die normalerweise Isolatoren darstellen, bei Einwirkung von elektromagnetischer Strahlung bestimmter Wellenlängen, nachdem sie elektrisch aufgeladen worden sind, elektrisch leitfähig werden. Solche Stoffe, bei denen es sich sowohl um organische als auch um anorganische Stoffe handeln kann, werden als Photoleiter bezeichnet. Diese werden zweckmäßig in geeignete Bildaufzeichnungsmaterialien eingearbeitet, indem man eine Schicht der photoleitfähigen Masse erforderlichenfalls oder gewünschtenfalls zusammen mit einem elektrisch isolierenden, harzartigen Bindemittel auf einen geeigneten Schichtträger aufbringt. Ein solches Aufzeichnungsmaterial nimmt eine elektrostatische Ladung auf und behält sie in Abwesenheit von aktinischer Strahlung bei. Bei der Verwendung wird die Oberfläche des Aufzeichnungsmaterials im Dunkeln auf ein gleichmäßiges Potential aufgeladen und mit einem Bildmotiv mit aktinischer Strahlung bildmäßig belichtet, wodurch das Oberflächenpotential selektiv herabgesetzt wird unter Bildung eines Ladungsbildes, das dem bildmäßigen Belichtungsmotiv entspricht. Das dabei erhaltene Ladungsbild oder latente elektrostatische Bild kann entwickelt werden, indem man es mit geeignet aufgeladenen Tonerteilchen in Berührung bringt, die entsprechend dem Ladungsbild daran haften oder auf eine andere isolierende Oberfläche übertragen werden können, auf der es entwickelt wird. Die Tonerteilchen können sich auf der Oberfläche von größeren Trägerpartikeln befinden, wie bei den bekannten Kaskaden- und Magnetbürstenentwicklungsverfahren oder sie können in einer isolierenden Trägerflüssigkeit dispergiert sein. Die Teilchen können dann

auf bekannte Art und Weise, beispielsweise unter Anwendung von Wärme oder Lösungsmitteldampf, auf die Oberfläche aufgeschmolzen oder darauf fixiert werden oder sie können auf eine andere Oberfläche übertragen werden, an der sie auf entsprechende Weise fixiert werden können unter Bildung eines permanenten Bildes von dem ursprünglichen Belichtungsmotiv.

Bei den meisten Anwendungszwecken, bei denen das elektrostatische Verfahren angewendet wird, ist es nur erwünscht, eine hell gefarbte Vorlage abzubilden, die ein kontrastierendes geschriebenes oder gedrucktes Bild trägt. Dies wird in sehr befriedigender Weise dadurch erzielt, daß ein schwarzes Tonermaterial auf den Bildbezirken abgelagert wird. Ein Beispiel für ein typischerweise verwendetes schwarzes Tonermaterial ist Ruß, der die normalerweise erforderliche optische Dichte verleiht.

Wenn es jedoch erwünscht ist, ein Bild einer anderen Farbe als Schwarz zu erzeugen, müssen anstelle von Ruß andere Farbstoffe verwendet werden. Gewöhnlich werden gefarbte Pigmente verwendet, wie sie auf dem Druck- und graphischen Sektor verwendet werden. Ein Problem, das bei diesen handelsüblichen gefarbenen Pigmenten häufig auftritt, besteht darin, daß der Farbton des Pigments nicht der gewünschte ist. So muß zur Herstellung eines Bildes der richtigen Farbe eine Mischung von Pigmenten verwendet werden. Ein weiteres Problem besteht darin, daß das verwendete Pigment manchmal nicht die gewünschte Farbekraft, d.h. nicht die Fähigkeit zur Bildung eines Bildes mit einer ausreichend hohen optischen Dichte oder Deckkraft, hat. Dies kann vorkommen, wenn beispielsweise ein Farbstoff mit zufriedenstellenden Eigenschaften durch Beizen mit einem farblosen Beizmittel in ein Pigment umgewandelt wird. Dabei wird der in dem Farbstoff vorhandene Färbungsgrad durch die zur Herstellung des Pigmentes erforderliche Menge an Beizmittel verdünnt. Außerdem bewirken viele der zur Herstellung von flüssigen Tonern verwendeten Pigmente eine Unbeständigkeit des Toners, d. h. das Pigment setzt sich oft auf

dem Boden ab anstatt in Suspension zu bleiben. Dies kann zum Teil auf eine nicht ausreichende Ladung oder selbst auf die Anwesenheit von einigen doppelt geladenen Teilchen zurückzuführen sein. Viele dieser Pigmente weisen auch keine ausreichende Beständigkeit gegen Ausbleichung (fading) auf, d. h. ihre Farbdichte und ihre Färbung nimmt ab bei längerem Belichten sowohl mit Sonnenlicht als auch mit künstlichem Licht. Dies ist besonders unerwünscht bei mehrfarbigen Reproduktionen, da sich die Farbabstimmung innerhalb einer verhältnismäßig kurzen Zeitspanne in unertraglichem Maße ändern kann.

Es besteht daher seit langem ein Bedürfnis nach einem Pigment mit einer hohen Farbekraft, das für die Erzielung der verschiedensten Farbtöne geeignet ist, gegen Ausbleichen beständig ist und sowohl bei trockenen als auch bei flüssigen Entwicklungsverfahren für die Entwicklung elektrostatischer Ladungsbilder verwendet werden kann.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein für die Verwendung in elektrophotographischen Entwicklern verwandbares Pigment anzugeben, das die vorstehend geschilderten Eigenschaften aufweist.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe durch ein Pigment gelöst werden kann, das durch Umsetzung eines sauren Farbstoffs mit einem basischen Farbstoff hergestellt worden ist.

Gegenstand der Erfindung ist ein Pigment für die Verwendung in elektrophotographischen Entwicklern, das durch Umsetzung eines sauren Farbstoffs mit einem basischen Farbstoff hergestellt worden ist, und dadurch gekennzeichnet ist, daß es durch Umsetzung eines stark sauren Farbstoffes mit einem stark basischen Farbstoff unter Bildung eines Niederschlages und Behandeln desselben mit einem sauren Beizmittel hergestellt worden ist, wobei als stark saurer Farbstoff ein wasserlöslicher Farbstoff mit mindestens zwei Sulfon- oder Carbonsaureresten, der in

Form einer gesättigten wässrigen Lösung der freien Säureform des Farbstoffes einen pH-Wert von weniger als 5 aufweist, als stark basischer Farbstoff ein wasserlöslicher Farbstoff mit mindestens zwei, gegebenenfalls substituierten Aminoresten, der in Form einer gesättigten wässrigen Lösung der freien Basenform des Farbstoffes einen pH-Wert von mehr als 8 aufweist und als saures Leitzmittel Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure oder eine Mischung davon verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung des vorstehend gekennzeichneten Pigmentes zusammen mit einem elektrisch isolierenden festen oder flüssigen Träger und gegebenenfalls einem harzartigen Bindemittel als Entwickler zur Entwicklung eines elektrostatischen Ladungsbildes.

Bei den gegebenenfalls an den Aminoresten des stark basischen Farbstoffes vorhandenen Substituenten kann es sich um geradkettige oder verzweigt-kettige, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen mit 1 bis etwa 8 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, Hexyl-, Octyl-, 2,2,4-Trimethylpentylgruppen, um gegebenenfalls substituierte Arylgruppen, wie z. B. Phenyl- oder Naphthylgruppen, die als Substituenten die oben definierten Alkylgruppen, gegebenenfalls substituierte Amino-, Nitro- oder Halogengruppen tragen, oder um Aralkylgruppen, z. B. Methylphenyl-, Benzyl- oder Dimethylnaphthylgruppen, handeln.

Die Farbstoffe können in Form ihrer Salze verwendet werden. Die sauren Farbstoffe werden vorzugsweise in Form ihrer Alkalimetallsalze, z. B. in Form der Natrium-, Kalium- und Lithiumsalze, verwendet, während die basischen Farbstoffe vorzugsweise in Form ihrer Hydronalogenide, Sulfate oder Nitrate verwendet werden. Wenn die vorstehend beschriebenen sauren und basischen Farbstoffe reagieren, wirkt jeder Farbstoff als

Fällmittel für den anderen und man erhält ein in hohem Maße unlösliches Pigment.

Die als Ausgangsmaterialien für die Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente verwendeten Farbstoffe können aus den verschiedensten bekannten Farbstoffklassen ausgewählt werden. Beispielsweise können die Farbstoffe der folgenden Klassen verwendet werden: der Nitro-, Azo-, einschließlich der Disazo-, Arylmethan-, einschließlich der Di- und Triarylmethan-, Methin-, Acridin-, Thiazol-, Azin-, Anthrachinon- und Phthalocyaninfarbstoffe. Diese und weitere geeignete Farbstoffklassen sind im Vorwort des "Color Index", Band 3, 2. Auflage, 1956, beschrieben.

Spezielle Beispiele für besonders geeignete saure Farbstoffe sind folgende:

4-(4,8-Disulfonaphthyl-2-azo)-3-methyl-1-(4-sulfophenyl)-5-pyrazolon;

4-(2,5-Dichlor-4-sulfophenylazo)-3-phenyl-1-(4-sulfophenyl)-5-pyrazolon;

Natriumsalz von 1-Carboxy-3-methyl-6-(4'-chlor-2'-sulfoanilino)-2-oxo-2,3-dihydrobenzanthron;

Tetranatriumsalz von 5,5'-Ureylene-bis[2-(2-amino-6-sulfo-8-hydroxy-1-naphthylazo)benzolsulfonsäure; C.I. 25330;

Tetranatriumsalz von 3,3'-[4,4'-Ureylene-bis(2-methylphenylazo)]bis(1,5-benzoldisulfonsäure), C.I. 29025;

Pentanatriumsalz von 5-{2-Anilino-4-[4-(3-carboxy-4-hydroxyphenylazo)anilino]-s-triazin-2-ylamino}-4-hydroxy-3-[4-(8-hydroxy-3,6-disulfo-1-naphthylazo)-2-methoxy-3-methylphenylazo]-2,7-naphthalindisulfonsäure, C.I. 34045;

Tetranatriumsalz von 6,6'-Ureylene-bis {2-[4-(2,4-dichlor-6-sulfophenylazo)-3-methylphenylazo]-1-naphthol-3-sulfonsäure}, C.I. 35785; und

109885/1746

BAD ORIGINAL

Natriumsalz von Anhydro-3,6-bis(diäthylamino)-9-(2,4-disulfophenyl)-xanthyliumhydroxyd, C.I. 45100.

Die vorstehend genannten Farbstoffe werden unter den verschiedensten Handelsnamen vertrieben, z. B. als:

Brilliant Alizarine Light Red B, Sandoz, Ltd.  
Solantine Pink 4BL, C.I. 25380  
Solantine Yellow RL, C.I. 29025  
Pontamine Fast Green G, C.I. 34045  
Sirius Rubine 6B, C.I. 35785  
Xylene Red B, C.I. 45100  
Solophenyl Fast Blue Green BL, C.I. Direct Green 27

Entsprechend können viele basische Farbstoffe verwendet werden, z. B.:

9-o-Carboxyphenyl-3,6-bis(diäthylamino)xanthyliumchlorid,  
C.I. 45170;  
1,1',3,3,3',3'-hexamethylindocarbocyaninchlorid, C.I. 48070;  
Bis[3,7-bis(dimethylamino)phenazathionium]tetrachlorzinkat,  
C.I. 52015; und  
Bis(3-amino-7-dimethylamino-2-methylphenazathionium)tetrachlorzinkat, C.I. 52040.

Farbstoffe der vorstehend angegebenen Art werden unter den verschiedensten Handelsnamen vertrieben, z. B. als:

Rhodamin E, C.I. 45170  
Astraphloxine FF, C.I. 48070  
Methylene Blue BX, C.I. 52015  
Toluidine Blue, C.I. 52040  
Genacryl Yellow 5GF, C.I. Basic Yellow 13  
Genacryl Yellow 2RL, C.I. Basic Yellow 25



Obwohl gewöhnlich zur Umsetzung miteinander solche sauren und basischen Farbstoffe ausgewählt werden, die etwa die gleiche Farbtönung aufweisen, können für einen bestimmten Verwendungszweck auch andere Kombinationen erwünscht oder sogar bevorzugt sein. So kann es beispielsweise erwünscht sein, den Farbton eines blaugrünen Farbstoffes durch Umsetzung desselben mit einem grünen Farbstoff etwas zu modifizieren, um einen besseren Farbausgleich in einem gegebenen Farbansatz zu erzielen. Entsprechend kann es erforderlich sein, die Farbe eines purpurroten Farbstoffes etwas zu verschieben. Es kann dadurch erzielt werden, daß man ihn mit einem roten oder einem blauen Farbstoff umsetzt, ohne dadurch die Deckkraft zu opfern. Natürlich können durch gegenseitige Ausfällung von Farbstoffen mit weniger reiner Farbe, wie z. B. durch Ausfällen eines unreinen blaugrünen Farbstoffes mit einem unreinen Purpurrotfarbstoff unter Bildung von Dunkelbraun oder Schwarz Neutralfarben hergestellt werden.

Die Pigmente werden erfindungsgemäß in typischer Weise hergestellt, indem man eine bestimmte Menge des sauren Farbstoffes in einem ersten Teil heißen Wassers löst. Dann wird ein geringer molarer Überschuß des basischen Farbstoffes in einem zweiten Teil des heißen Wassers gelöst. Die Lösung des basischen Farbstoffes wird dann langsam zu der Lösung des sauren Farbstoffes unter starkem Rühren zugegeben unter Bildung einer dicken Aufschlammung. Wenn nahezu die zur vollständigen Ausfällung des sauren Farbstoffes ausreichende Menge der basischen Farbstofflösung zugegeben worden ist, wird ein Tropfen der Aufschlammung auf ein Filterpapier gebracht. An dem Berührungspunkt erscheint ein Pigmentniederschlag, wobei sich das Wasser um diesen Punkt kreisförmig wegbewegt. Wenn das Wasser gleichmäßig gefärbt ist, so zeigt das einen Überschuß eines Farbstoffes an. Der Niederschlag auf dem Papier wird unter einer 365 nm-Quecksilberbeleuchtung betrachtet. Bei fehlender Fluoreszenz liegt eine

BAD ORIGINAL

109885/1746

unvollständige Ausfällung vor, d. h. es liegt ein Überschuß an dem sauren Farbstoff vor, da unter diesen Bedingungen die sauren Farbstoffe im allgemeinen nicht fluoreszieren, während die basischen Farbstoffe fluoreszieren. Die Zugabe der Lösung des basischen Farbstoffes wird dann langsam fortgesetzt und in bestimmten Abständen werden wie oben daraus entnommene Proben chromatographisch untersucht bis der Kreis des Wassers zuerst farblos und dann wieder/gefärbt wird. Eine Betrachtung dieses Kreises unter UV-Bestrahlung auf die oben angegebene Art und Weise zeigt eine schwache Fluoreszenz, was einen geringen Überschuß an basischem Farbstoff anzeigt. Wenn der so bestimmte Endpunkt erreicht ist, wird das Rühren 15 bis 20 Minuten lang fortgesetzt, wobei während dieser Zeit die Aufschlammung abkühlen gelassen wird. Das Rühren wird gestoppt und das Abkühlen wird fortgesetzt bis die Mischung etwa Raumtemperatur (20°C) erreicht. Dann wird die Aufschlammung filtriert und auf einem Büchner-Trichter trockengepreßt. Der erhaltene trockene Kuchen wird in einer Menge kalten Wassers 10 bis 20 Minuten lang aufgerührt, um den nicht umgesetzten Farbstoff zu entfernen und dann erneut filtriert. Dann wird er in einer Menge heißen Äthylacetats aufgerührt, filtriert, mit kaltem Äthylacetat extrahiert und auf dem Filter mit einer Menge Aceton ausgewaschen. Schließlich wird der Kuchen auf einem Wasserdampfbad getrocknet.

Bei der Herstellung bestimmter der erfindungsgemäßen Pigmente kann es erwünscht sein, vor dem ersten Trocknen der Aufschlammung andere Stoffe zuzusetzen. Zur Erleichterung der Filtration kann es erwünscht sein, beispielsweise ein Natriumsalz, wie Natriumchlorid, Natriumsulfat oder Natriumacetat, zuzusetzen. Dieser Effekt ist auf dem Gebiet der Pigmentherstellung als "Aussalzen" bekannt und dadurch wird die Teilchengröße verbessert, so daß das Filterpapier nicht durch einen Überschuß an extrem feinen Teilchen verstopft wird.

BAD ORIGINAL

109885/1746

Zur Herstellung der Pigmente der Erfindung wird der durch Umsetzung des sauren Farbstoffe-s mit dem basischen Farbstoff gebildete Niederschlag mit einem sauren Beizmittel behandelt. Dies wird am zweckmäßigsten dadurch erzielt, daß man das saure Beizmittel vor dem Trocknen der gerührten Aufschlämmung zusetzt. Beispiele für saure Beizmittel, die für diesen Zweck geeignet sind, sind Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure und Mischungen aus Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure. Bei Behandlung des Niederschlages mit diesen sauren Beizmitteln erhält man Pigmente mit einer ausgezeichneten Lichtbeständigkeit. Ein weiterer Vorteil dieser Pigmente ist ihre Beständigkeit gegen Auslaugen oder Ausbluten in Gegenwart von Wasser. Dies kann beispielsweise beim Anfassen der Bilder mit der Hand auftreten, wobei das Bild aufgrund der Feuchtigkeit der Hände auslaufen oder schmieren oder an den Händen haften kann. Es kann auch ein Problem auftreten, wenn zur Herstellung eines Schutzüberzuges für das fertige Bild eine Beschichtungslösung auf Wasserbasis verwendet wird. Solche Überzüge können beispielsweise aus Gelatine oder Poly(vinylalkohol) bestehen.

Eine Variante der Erfindung ist die Herstellung von Farbstoffen mit einer verbesserten Lichtechtheit. Diese Beständigkeit gegen Ausbleichen (fading) wird bestimmt nach einem simulierten durchschnittlichen Nordlicht<sup>+</sup> (SANS)-Test. In diesem Test werden ein Bild tragende Proben, welche erfindungsgemäße Pigmente enthalten, der Einwirkung einer Xenon-Strahlungsquelle mit spektraler Verteilung, die ziemlich genau dem durchschnittlichen Nordlicht entspricht, ausgesetzt. Die Proben werden hergestellt durch Erzeugung eines einer Belichtung durch einen Stufenkeil entsprechenden elektrostatischen Ladungsbildes auf einem geeigneten, die Ladung beibehaltenden Material. Das Ladungsbild wird unter Verwendung eines, wie weiter unten beschrieben, hergestellten und die Pigmente der Erfindung enthaltenden Entwicklers nach Großflächenentwicklungsverfahren entwickelt. Bei dieser Entwicklung

**+) Der Ausdruck "Nordlicht" bezeichnet die Wellenlängenverteilung des Himmelslichtes bei Betrachtung in nördlicher Richtung.**

wird ein Farbbild erhalten, das dem ursprünglichen Stufenkeil entspricht. Die Belichtungsstärke des durchschnittlichen Nordlichtes auf einer vertikalen Oberfläche beträgt etwa 2700 Lux (250 foot-candles), während diejenige einer Xenon-Lichtquelle unter den Testbedingungen etwa 5400 Lux (500 foot-candles) beträgt. Bei diesem Test wird die Probe Ausbleichbedingungen ausgesetzt, die etwa doppelt so scharf sind wie sie <sup>außerhalb</sup> ~~außerhalb~~ des direkten Sonnenlichtes auftreten. Der Grad des Ausbleichens wird durch das Verhältnis des Verlustes an optischer Dichte, wie nachfolgend definiert, zur optischen Dichte des gleichen Bildbezirks der Probe vor dem Ausbleichtest ausgedrückt. Gewöhnlich wird er als Prozentsatz des Dichteverlustes angegeben.

Die Wirksamkeit der Pigmente der Erfindung als Lichtabsorber wird spektrophotometrisch bestimmt. Eine geringe Menge des Pigmentes wird in einem Behälter mit einer geeigneten Flüssigkeit gemischt, die eine sehr schwach lösende Wirkung auf das Pigment ausübt. Wenn die Lösung gesättigt ist, was durch das Absetzen von nicht gelöstem Pigment auf dem Boden des Behälters angezeigt wird, wird eine kleine Menge in eine photometrische Zelle gegossen. Die Zelle ist auf den beiden gegenüberliegenden parallelen Seiten durch Quarzfenster abgeschlossen, so daß sowohl sichtbares als auch ultraviolettes Licht ohne Schwächung hindurchtreten kann. Eine solche Zelle ist so aufgebaut, daß sie einen vorher festgelegten Abstand zwischen den inneren Oberflächen der transparenten Seiten, beispielsweise 0,5 oder 1,0 cm, aufweist. Nach dem Füllen der Zelle mit der Lösung wird sie in den Strahl eines auszeichnenden Spektrophotometers gebracht, der so geeicht ist, daß er automatisch eine kontinuierliche Transmissionskurve (T) oder eine optische Dichtekurve (D) als Funktion der Wellenlänge aufzeichnet. Unter der optischen Transmission ist das Verhältnis der Intensität der durch die Probe durchgelassenen Strahlung zu der auf die Proben auftreffenden Intensität zu verstehen. Sie wird entweder als Prozent (z. B. 75%) oder in dezimaler Form (z. B. 0,75) angegeben. Die optische Dichte ist durch die folgende Gleichung definiert:

109885/1746

$$D = \log_{10} (1/T)$$

und sie wird in dezimaler Form ausgedrückt. Die Dichte wird gewöhnlich an dem Punkt der Kurve abgelesen, an dem ein Maximum vorliegt, d. h. an dem die Durchlässigkeit minimal ist bei der angegebenen Wellenlänge. Das verwendete Lösungsmittel, die Konzentration des Pigmentes in der Lösung und der Innendurchmesser der verwendeten Zelle werden gewöhnlich ebenfalls angegeben.

Die Pigmente der Erfindung können zur Herstellung von elektroskopischen Tonern verwendet werden. Trockene Toner können nach verschiedenen Methoden hergestellt werden. Zwei zweckmäßige Verfahren zur Herstellung solcher Toner sind die Sprühtrocknung oder das Mischen in der Schmelze und das anschließende Mahlen. Beim Sprühtrocknen wird das Polymerisat, der Farbstoff und das Viskositätsmodifizierungsmittel in einem flüchtigen organischen Lösungsmittel, beispielsweise Dimethylformamid, oder Dimethylsulfoxyd, gelöst. Diese Lösung wird dann durch eine Sprühdüse versprüht unter Verwendung eines praktisch nicht reaktionsfähigen Gases, wie z. B. Stickstoff, als Sprühmittel. Während des Versprühens verdampft das flüchtige Lösungsmittel aus den von Luft umgebenen Tröpfchen unter Bildung von Tonerteilchen aus dem gleichmäßig gefärbten Harz. Die Endteilchengröße wird durch Variieren der Größe der Sprühdüse und des Druckes des Zerstäubungsgases bestimmt. Zweckmäßig werden Teilchen mit einem Durchmesser zwischen etwa 0,5 und etwa 25  $\mu$  verwendet, wobei Teilchen mit einem Durchmesser zwischen etwa 5 und etwa 15  $\mu$  bevorzugt sind, obwohl gewünschtenfalls für spezielle Entwicklungsbedingungen oder für spezielle Entwicklerzusammensetzungen auch größere Teilchen verwendet werden können.

Die die Pigmente der Erfindung enthaltenden Toner können auch durch Mischen in der Schmelze hergestellt werden. Bei diesem Verfahren wird ein pulverförmiges Polymerisat oder Harz aufgeschmolzen und mit den Pigmenten der Erfindung und irgendwelchen anderen erwünschten Zusätzen gemischt. Das Harz kann auf erhitzten Mischwalzen leicht geschmolzen werden, die auch zum Rühren oder sonstigen Vermischen des Harzes und der Zusätze geeignet sind zur Sicherstellung einer vollständigen Vermischung der verschiedenen Bestandteile. Nach dem gründlichen Mischen wird die Mischung abgekühlt und verfestigt. Die erhaltene feste Masse wird dann in kleine Stücke zerbrochen und fein gemahlen unter Bildung eines freifließenden Pulvers von Tonerteilchen. Die dabei erhaltenen Tonerteilchen haben gewöhnlich eine Teilchengröße innerhalb des Bereiches von etwa 0,5 bis etwa 25  $\mu$ .

Nach der Herstellung wird der Toner mit einem körnchenförmigen Trägerhilfsstoff innig gemischt unter Bildung einer triboelektrischen Entwicklerzusammensetzung. Als Trägerhilfsstoffe können mit den Tonern der Erfindung zur Herstellung neuer Entwicklerzusammensetzungen die verschiedensten Stoffe verwendet werden. Geeignete Träger sind z. B. verschiedene nicht-magnetische Teilchen, wie z. B. Glasperlen, Kristalle von anorganischen Salzen, wie Natrium- oder Kaliumchlorid, harte Harzpartikel oder Metallpartikel. Außerdem können erfindungsgemäß magnetische Trägerpartikel verwendet werden. Geeignete magnetische Trägermaterialien sind Partikel aus ferromagnetischen Stoffen, wie z. B. Eisen, Kobalt, Nickel und Legierungen davon. Diese Partikel können aus einem nicht-magnetischen Kern mit einer niedrigen Dichte, wie z. B. einem Harz, oder Glas bestehen, der einen dünnen, durchgehenden Überzug aus einem ferromagnetischen Material aufweist, wie es in der belgischen Patentschrift 726 806 beschrieben ist. Sie können auch aus einem magnetischen Kernmaterial (z. B. aus Eisen) bestehen, das eine dünne, durchgehende Schicht aus einem elektrisch leitfähigen Metall, das gegen Luftoxydation beständiger ist als Eisen, tragen kann, wie es in der belgischen Patentschrift 746 110

109885/1746

BAD ORIGINAL

beschrieben ist. Gewünschtenfalls können diese metallischen Kernpartikel vor dem Überziehen mit einer Säure gewaschen werden, um die Oberflächenleitfähigkeit und Adhäsion des Überzuges zu verbessern, wie es in der belgischen Patentschrift 746 109 beschrieben ist. Weitere geeignete magnetische Träger sind ferromagnetische Partikel, die mit einer dünnen, durchgehenden Schicht aus einem einen Filmbildenden, in Alkali löslichen carboxylierten Polymerisat überzogen sind, wie es in der USA-Patentschrift 3 547 822 beschrieben ist. Der durchschnittliche Durchmesser der Trägerpartikel liegt gewöhnlich innerhalb des Bereiches von 1200 bis etwa 40 Mikron. Besonders gute Ergebnisse werden bei Verwendung von Partikeln erhalten, deren durchschnittlicher Durchmesser etwa 600 bis etwa 60 Mikron beträgt. Der hier verwendete Ausdruck "durchschnittlicher Durchmesser" besagt nicht, daß nur vollkommen gleichmäßig dimensionierte Partikel verwendet werden können. Dieser Ausdruck bezieht sich nur ganz allgemein auf die durchschnittliche Dicke der Partikel, die entlang verschiedener Achsen gemessen wird. Der durchschnittliche Durchmesser oder die Partikelgröße betrifft auch allgemein die ungefähre Größe der Öffnungen in einem Standard-Sieb, das eine Partikel gerade noch zurück läßt oder gerade durchläßt.

Geeignete flüssige Entwickler können hergestellt werden, indem man einfach die Pigmente in einer isolierenden Trägerflüssigkeit dispergiert. Als Trägerflüssigkeiten können zur Herstellung der Entwickler die verschiedensten Materialien verwendet werden. Vorzugsweise hat die Flüssigkeit eine niedrige dielektrische Konstante und einen sehr hohen elektrischen Widerstand, so daß sie das latente elektrostatische Bild nicht stört oder zerstört. Im allgemeinen sollten geeignete Trägerflüssigkeiten eine dielektrische Konstante von weniger als etwa 3, einen Volumenwiderstand von mehr als etwa  $10^{10}$  Ohm x cm aufweisen und unter den verschiedensten Bedingungen beständig sein.

Beispiele für geeignete Trägerflüssigkeiten sind halogenierte Kohlenwasserstofflösungsmittel, z. B. fluorierte kurzkettige Alkane, wie Trichlormonofluormethan, Trichlortrifluoräthan, die einen typischen Siedebereich von etwa 2 bis etwa 55°C haben. Es sind auch andere Kohlenwasserstofflösungsmittel geeignet, wie z. B. Isoparaffinkohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von etwa 145 bis 185°C, wie z. B. Isopar C oder cyclische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Cyclohexan. Weitere geeignete Trägerflüssigkeiten sind Polysiloxane, geruchloses Ligroin und Octan.

Außer den Farbstoffen der Erfindung enthalten bevorzugte Entwickler auch ein harzartiges Material zur Erleichterung der Bindung des Farbstoffes an die zu entwickelnde Oberfläche. Die in den Entwicklern der Erfindung verwendeten geeigneten harzartigen Materialien scheinen eine Hülle um jedes Farbstoffteilchen herum zu bilden und dadurch die Dispersion der Farbstoffe in der Trägerflüssigkeit zu erleichtern. Als Harze eignen sich die verschiedensten Substanzen. Beispiele für geeignete Harze sind: Terpentinharze (Rosine) einschließlich der hydrierten Terpentinharze und der Ester von hydrierten Terpentinharzen, Alkylmethacrylatmischpolymerisate mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen in jedem Alkylrest, wie z. B. Isobutylmethacrylat/n-Butylmethacrylat-Mischpolymerisate, Phenolharze, einschließlich der modifizierten Phenolharze, wie z. B. der Phenolformaldehydharze, Pentaerythritphthalat, Cumaron-Inden-Harze, Lstergummiharze, Pflanzenölpolyamide, Polycarbonate, Alkydharze, einschließlich der modifizierten Alkydharze, wie z. B. der mit Sojabohnenöl und Leinsamenöl modifizierten Alkydharze, Phthalsäureharze, Maleinsäureharze und Styrolalkydharze.

Geeignete Bindemittel enthaltende Entwickler werden zweckmäßig durch Lösungsmittelmahlen hergestellt. Eine geeignete Menge



eines als Bindemittel zu verwendenden geeigneten Polymerisats oder geeigneter Polymerisate wird in einem milden Lösungsmittel gelöst und in eine Kugelmühle gebracht. Zu der Mischung werden die Pigmente der Erfindung zugegeben und die Kombination wird ausreichend lange, vorzugsweise bis zu einer Woche, gemahlen. Das Harz kann auch zuerst allein gelöst und auf die in Verbindung mit der Herstellung der trockenen Toner beschriebene Art und Weise auf Mischwalzen aufgebracht werden. Die Pigmentmenge und sonstigen Zusätze werden dann der Mühle zugegeben. In jedem Falle wird das Mahlen häufig in Gegenwart der fertigen Trägerflüssigkeit oder einer wechselseitig darin löslichen Flüssigkeit durchgeführt, so daß das Harz, das Pigment und der Träger gründlich miteinander gemischt werden. Nach Beendigung des Mahlens wird das Konzentrat durch gründliches Mischen desselben mit einer geeigneten elektrisch isolierenden Trägerflüssigkeit bis zu der gewünschten Arbeitskonzentration verdünnt. Der erhaltene Entwickler liegt in Form einer Trägerflüssigkeit mit darin dispergierten Tonerteilchen vor, die aus den Pigmenten der Erfindung und einem harzartigen Bindemittel bestehen.

Außerdem kann gewünschtenfalls die Polarität der elektrostatischen Ladung der flüssigen Entwicklerzusammensetzungen der Erfindung durch Zugabe geeigneter Ladungskontrollmittel erhöht oder geändert werden. Als Ladungskontrollmittel können die verschiedensten Materialien verwendet werden. Beispiele für geeignete Ladungskontrollmittel sind polyoxyäthylierte Alkyl-Surfactants, wie z. B. polyoxyäthylisiertes Alkylamin, Polyoxyäthylenpalmitat und Polyoxyäthylenstearat. Andere geeignete Materialien sind Magnesium- und Schwermetallseifen von Fettsäuren und aromatischen Säuren, wie sie in der USA-Patentschrift 3 417 019 beschrieben sind. Beispiele für geeignete Metallseifen sind Kobaltnaphthenat, Magnesiumnaphthenat und Mangannaphthenat, Zinkresinat, Calciumnaphthenat, Zinklinoleat, Aluminium-

resinat, Isopropyltitanstearat, Aluminiumstearat und andere, von denen viele auch in der USA-Patentschrift 3 259 581 beschrieben sind. Die Menge an diesen Materialien beträgt vorzugsweise weniger als etwa 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Toners. In bestimmten Fällen kann das harzartige Bindemittel selbst als Ladungskontrollmittel fungieren wie auch der Farbstoff selbst.

Wie bereits erwähnt, können geeignete Entwicklerzusammensetzungen hergestellt werden, indem man einfach die Pigmente bis zu der richtigen Größe mahlt und das Pigmentpulver ohne Zugabe eines harzartigen Bindemittels und/oder eines Ladungskontrollmittels in einer Trägerflüssigkeit dispergiert. Ein Entwickler, der kein Bindemittel enthält, liefert nicht-fixierte, entwickelte Bilder. Dementsprechend ist es in diesem Falle erforderlich, diese Bilder durch Besprühen mit einem Lack zu überziehen, um die Pigmentteilchen an der richtigen Stelle zu halten.

Die Pigmentteilchen der Erfindung haben im allgemeinen eine durchschnittliche Teilchengröße von etwa 0,05 bis etwa 5  $\mu$ , vorzugsweise von etwa 0,1 bis etwa 1  $\mu$ . Typische flüssige Entwicklerzusammensetzungen der Erfindung enthalten die Pigmente der Erfindung in einer Konzentration von etwa 0,01 bis etwa 1,0 g pro Liter. Wenn ein Harzbindemittel verwendet wird, kann das Gewichtsverhältnis von Pigment zu Bindemittel innerhalb des Bereiches von etwa 1:20 bis etwa 2:1 variieren.

Die Toner und Entwickler der Erfindung können auf die verschiedensten Arten zur Entwicklung von elektrostatischen Ladungsbildern verwendet werden. Solche entwickelbaren Ladungsbilder können auf die verschiedenste Art und Weise erzeugt und entweder auf ein elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial oder auf ein nicht-empfindliches Aufzeichnungsmaterial, wie z.B.

ein elektrisch isolierendes Bildempfangsblatt, auf an sich bekannte Art und Weise übertragen werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

#### Beispiel 1

Eine 50 g-Portion des basischen gelben Farbstoffs Genacryl Yellow 5 GF (C.I. Basic Yellow 13) wurde unter Rühren in 1250 ml heißem Wasser (95°C) gelöst. Die Lösung wurde zur Entfernung des nicht gelösten Materials filtriert und auf 60°C abgekühlt. Eine 28 g-Portion des sauren Farbstoffs Xylene Light Yellow N2G (C.I. 18965, Acid Yellow 17) wurde wie oben unter Rühren in 700 ml heißem Wasser gelöst und die Lösung wurde filtriert und abgekühlt. Die Lösung des sauren Farbstoffes wurde dann langsam unter starkem Rühren zu der Lösung des basischen Farbstoffes zugegeben unter Bildung eines gelben Niederschlages. Dann wurde eine 30 g-Portion von Phosphorwolframsäure in 500 ml Wasser gelöst und die Lösung wurde zu der Lösung zugegeben, aus der das gelbe Pigment ausgefällt worden war. Die Suspension des Pigmentes verdickte sich zu einer Aufschlämmung. Der Behälter wurde erhitzt, bis die Wassertemperatur etwa 90°C erreichte, bei dieser Temperatur wurden 250 g wasserfreies Natriumacetat zugegeben und die Lösung wurde weitere 15 Minuten lang gerührt. Dann ließ man die Aufschlämmung stehen bis das Wasser Raumtemperatur (etwa 20°C) erreicht hatte, danach wurde das Pigment filtriert und auf einem Büchner-Trichter trockengepreßt. Der Kuchen wurde nacheinander mit 2500 ml kaltem Wasser, einer Mischung aus 1500 ml Äthylacetat und 200 ml Isopropylalkohol und schließlich 800 ml Äthylacetat extrahiert, nach jeder Extraktion filtriert und trockengepreßt. Das Pigment wurde etwa 15 Stunden lang auf einem Wasserdampfbad getrocknet und lieferte 27 g Farbstoff. Die maximale optische Dichte einer

äthanolischen Lösung des Pigmentes, gemessen nach dem oben angegebenen Verfahren, betrug bei einer Wellenlänge von 408 nm 1,43. Die Dichte wurde bei einer Lösungskonzentration von 1 Teil Pigment in 25 000 Teilen Äthanol bei einem Zellendurchmesser von 1,0 cm gemessen. Zur Herstellung eines Entwicklers wurde das flüssige Konzentrat durch Kombination der folgenden Materialien und etwa 7-tägiges Mahlen derselben in der Kugelmühle hergestellt:

Pigment	1 g
Phenolformaldehydharz	3 g
mit Sojabohnenöl modifiziertes	
Phthalsäurealkydharnz	1 g
Lösungsmittel	15 ml

Nach dem Mahlen in der Kugelmühle betrug die Teilchengröße des erhaltenen Materials etwa 1 bis 5 Mikron. Bei dem verwendeten Lösungsmittel handelte es sich um einen cyclischen Kohlenwasserstoff mit hauptsächlich einer aromatischen Komponente und einem Siedebereich von etwa 149 bis etwa 182°C (300 bis 360°F) (Solvesso 100 der Humble Oil and Refining Co.). 2,5 g dieses Konzentrats wurden tropfenweise zu 250 ml einer elektrisch isolierenden Trägerflüssigkeit zugegeben, die aus einem Isoparaffinkohlenwasserstoff mit einem Siedebereich von etwa 149 bis etwa 182°C (300 bis 360°F) (Isopar G der Humble Oil and Refining Co.) bestand und 0,2 g Kobaltnaphthenat und 0,45 g einer 1,5%igen Aluminiumstearatlösung in Xylol enthielt. Die erhaltene Mischung wurde nach der Zugabe des gesamten Konzentrats 3 Minuten lang stark gerührt. Der erhaltene Entwickler wurde dann zur Entwicklung eines elektrostatischen Ladungsbildes verwendet, das sich auf einem elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterial befand, das aus einem Poly(äthylenterephthalat)filmschichtträger mit einem elektrisch leitfähigen Substrat und einer darauf aufgetragenen photoleitfähigen Schicht aus einem organischen Photoleiter und einem Polycarbo-

natharzbindemittel bestand. Das Ladungsbild wurde durch gleichmäßige Aufladung der photoleitfähigen Schicht bis auf ein Potential von etwa 600 Volt und anschließende Belichtung durch eine in der Durchlässigkeit abgestufte Grauskala erzeugt. Das auf diese Weise erzeugte elektrostatische Bild wurde entwickelt, indem man es in Gegenwart einer in geringem Abstand angebrachten Entwicklungselektrode zur Erzielung einer Großflächenentwicklung auf an sich bekannte Art und Weise mit dem Entwickler in Berührung brachte. Das so hergestellte Bild wurde 28 Tage lang dem weiter oben beschriebenen SANS-Test unterworfen. Bei dem Bild trat kein Dichteverlust auf, während bei einem Vergleichsbild, das unter Verwendung eines Entwicklers hergestellt wurde, der ein auf die gleiche Weise hergestelltes Pigment enthielt, bei dem jedoch die Behandlung mit Phosphorwolframsäure weggelassen wurde, die optische Dichte nur die Hälfte derjenigen des aus dem unter Verwendung des mit Phosphorwolframsäure hergestellten Pigmentes erhaltenen Bildes betrug. Der in diesem Beispiel beschriebene Entwickler lieferte ein Bild mit einer ausgezeichneten Beständigkeit gegen Schmieren beim Anfassen mit der Hand.

### Beispiel 2

Eine 11,7 g-Portion des sauren Farbstoffs Xylene Red B (C.I. 45100) wurde bei einer Temperatur von 95°C in 1 l Wasser gelöst. In einem weiteren Liter heißen Wassers wurde eine 10 g-Portion des basischen Farbstoffes Rhodamin B (C.I. 45170) gelöst. Die zuletzt genannte Lösung wurde langsam unter Rühren zu der Lösung des sauren Farbstoffes zugegeben unter Bildung einer dicken Aufschlammung. Das Rühren wurde noch 15 Minuten lang fortgesetzt, während man die Aufschlammung auf Raumtemperatur abkühlen ließ. Sie wurde dann filtriert und trocken gepreßt. Das Pigment wurde erneut mit 2 l kaltem Wasser 10 Minuten lang aufgerührt, filtriert und trockengepreßt. Dann wurde es mit 1 l heißem Äthylacetat 10 Minuten lang aufgerührt und

filtriert, mit 500 ml kaltem Äthylacetat extrahiert und schließlich mit 300 ml Aceton auf das Filter heruntergewaschen und 1 Stunde lang auf einem Wasserdampfbad getrocknet. Die Ausbeute betrug 7,3 g. Die optische Dichte einer äthanolischen Lösung des Pigmentes bei einer Konzentration von 1:125 000 betrug bei einer Wellenlänge von 546 nm 1,28. Der Durchmesser (Dicke) der Probezelle betrug 1,0 cm.

Auf die gleiche Art und Weise wurde ein anderes Pigment hergestellt, wobei diesmal die Aufschlammung vor der Isolierung des Pigmentes aus der Lösung wie in Beispiel 1 mit Phosphorwolframsäure behandelt wurde. Aus beiden Pigmenten wurden wie in Beispiel 1 Entwickler hergestellt, mit deren Hilfe Grauskalabilder wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt wurden. Das mit Hilfe des Entwicklers, der das in Gegenwart von Phosphorwolframsäure hergestellte Pigment enthielt, hergestellte Bild wies bei einem 28-tägigen SANS-Test nur einen Dichteverlust von 5% auf, während das unter Verwendung des das in Abwesenheit von Phosphorwolframsäure hergestellte Pigment enthaltenden Entwicklers hergestellte Bild gegenüber der ursprünglichen Dichte einen Verlust von etwa 25% aufwies. Dies zeigt deutlich, daß durch die Behandlung mit Phosphorwolframsäure die Beständigkeit des Pigmentes gegenüber Ausbleichen durch Licht stark verbessert wird.

### Beispiel 3

Das Verfahren des Beispiels 1 wurde wiederholt, wobei diesmal der dort angegebene saure gelbe Farbstoff durch den purpurroten Farbstoff Xylene Red B (C.I. 45100) und der in diesem Beispiel verwendete basische Farbstoff durch Astraphloxine FF (C.I. 43070) ersetzt wurde. Ein wie in Beispiel 1 hergestellter elektrophotographischer, flüssiger Entwickler wurde zur Entwicklung eines elektrostatischen Ladungsbildes verwendet, das, ebenso wie in Beispiel 1, bei der Belichtung durch eine Grauskala

erhalten worden war. Aus einem Pigment, das auf die gleiche Art und Weise, jedoch ohne die Phosphorwolframsäure-Behandlung, hergestellt worden war, wurde ein Vergleichsentwickler hergestellt. Dieser wurde ebenfalls zur Entwicklung eines entsprechend erzeugten elektrostatischen Ladungsbildes verwendet. In beiden Fällen wurden gute Bilder erhalten. Die Ausbleichtests unter den oben angegebenen SANS-Bedingungen zeigten jedoch, daß der das behandelte Pigment enthaltende Entwickler Bilder lieferte, die nach 28-tägigem Test nur etwa 5% ihrer ursprünglichen Dichte verloren, während bei Verwendung des das nicht behandelte Pigment enthaltenden Entwicklers Bilder erhalten wurden, die nach dem gleichen Zeitraum nahezu 25% ihrer ursprünglichen Dichte verloren hatten.

#### Beispiel 4

Eine 5,8 g-Probe des sauren Farbstoffs Xylene Red B (C.I.45100) wurde in 150 ml heißen Wassers gelöst und auf 60°C abgekühlt. Eine Lösung von 4,8 g des basischen Farbstoffes Rhodamine B (C.I. 45170), gelöst in 250 ml heißem Wasser und abgekühlt auf 60°C, wurde unter Rühren zugegeben. Es wurde eine vollständige Ausfällung erhalten unter Bildung einer klebrigen Masse und beim Abkühlen auf Raumtemperatur verfestigte sich das Pigment und wurde durch Rühren zu einem Pulver zerbrochen. Das Pigment wurde filtriert, mit 300 ml Wasser bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und trockengepreßt. Dann wurde es mit 300 ml Äthylacetat 10 Minuten lang gerührt, filtriert, trockengepreßt und auf einem Wasserdampfbad getrocknet unter Bildung von 7,3 g Produkt. Ein unter Verwendung dieses Pigmentes hergestelltes Test-Ausschnitts-Bildes zeigte in einem 28-tägigen SANS-Test eine Änderung der optischen Dichte von 1,07 auf 0,46, das entspricht einem Dichteverlust von 57%. Auf die gleiche Art und Weise wurde ein zweites Pigment hergestellt, wobei diesmal jedoch die Farbstofflösungen vor dem Mischen auf Raumtemperatur abgekühlt wurden, was zu einem feinen, pulverförmigen Niederschlag führte und dann wurden sofort 6,0 g Phosphorwolframsäure

109885/1746

BAD ORIGINAL

in 300 ml Wasser zugegeben. Das Rühren wurde 1/2 Stunde lang fortgesetzt und das Pigment wurde filtriert, mit 500 ml kaltem Wasser 20 Minuten lang gerührt, filtriert und trockengepreßt. Dann wurde es mit zwei 300 ml-Portionen heißen Äthylacetats extrahiert, filtriert, trockengepreßt und auf einem Wasserdampfbad getrocknet unter Bildung von 5,1 g Produkt. Ein unter Verwendung dieses Pigmentes hergestelltes Test-Ausschnittbildes wies in einem 28-tägigen SANS-Test eine Änderung der optischen Dichte von 1,09 auf 0,88 auf, das entspricht einem Dichteverlust von 19,3%. Auf die gleiche Art und Weise wie das zweite Pigment wurde ein drittes Pigment hergestellt, wobei diesmal anstelle von 6,0 g Phosphorwolframsäure 6,0 g Phosphormolybdänsäure verwendet wurden. Die Ausbeute an Produkt betrug 9,3 g. Ein unter Verwendung dieses Pigmentes hergestelltes Test-Ausschnittbildes zeigte eine Änderung der optischen Dichte in einem 28-tägigen SANS-Test von 0,80 auf 0,52, das entspricht einem Dichteverlust von 35%.

Dieses Beispiel zeigt, daß durch Behandlung des durch Umsetzung des sauren Farbstoffes mit dem basischen Farbstoff gebildeten Niederschlages entweder mit Phosphorwolframsäure oder mit Phosphormolybdänsäure die Lichtechtheit wesentlich verbessert wird.

Als Farbstoffe können natürlich außer den vorstehend genannten auch andere saure und basische Farbstoffe verwendet werden, so lange es sich dabei um solche Farbstoffe handelt, die bei der gemeinsamen Ausfällung miteinander einen Niederschlag bilden. Auch als Harze und isolierende Trägerflüssigkeiten können außer den oben genannten die verschiedensten Materialien verwendet werden, wie sie üblicherweise auf dem Gebiet der Elektrophotographie verwendet werden.

109885/1746



P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Pigment für die Verwendung in elektrophotographischen Entwicklern, hergestellt durch Umsetzung eines sauren Farbstoffes mit einem basischen Farbstoff, dadurch gekennzeichnet, daß es durch Umsetzung eines stark sauren Farbstoffes mit einem stark basischen Farbstoff unter Bildung eines Niederschlages und Behandeln desselben mit einem sauren Beizmittel hergestellt worden ist, wobei als stark saurer Farbstoff ein wasserlöslicher Farbstoff mit mindestens zwei Sulfon- oder Carbonsäureresten, der in Form einer gesättigten wässrigen Lösung der freien Säureform des Farbstoffes einen pH-Wert von weniger als 5 aufweist, als stark basischer Farbstoff ein wasserlöslicher Farbstoff mit mindestens zwei gegebenenfalls substituierten Aminoresten, der in Form einer gesättigten wässrigen Lösung der freien Basenform des Farbstoffes einen pH-Wert von mehr als 8 aufweist und als saures Beizmittel Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure oder eine Mischung davon verwendet werden.
2. Pigment nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zu seiner Herstellung als stark saurer Farbstoff ein Nitro-, Azo-, Arylmethan-, Methin-, Acridin-, Thiazol-, Azin-, Anthrachinon- oder Phthalocyaninfarbstoff verwendet wird, der mindestens zwei Sulfon- oder Carbonsäurereste enthält.
3. Pigment nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß zu seiner Herstellung als stark basischer Farbstoff ein Nitro-, Azo-, Arylmethan-, Methin-, Acridin-, Thiazol-, Azin-, Anthrachinon- oder Phthalocyaninfarbstoff mit mindestens zwei Amino- oder substituierten Aminoresten verwendet wird.

109885/1746

4. Pigment nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es eine durchschnittliche Teilchengröße von etwa 0,05 bis etwa 5 Mikron aufweist.
5. Verwendung des Pigmentes nach den Ansprüchen 1 bis 4, zusammen mit einem elektrisch isolierenden flüssigen Träger oder mit festen Trägerteilchen sowie gegebenenfalls einem harzartigen Bindemittel als Entwickler zur Entwicklung eines elektrostatischen Ladungsbildes.

-.-

109885/1746

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**